

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-3409

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>C 08 G 63/42  
63/84  
63/87

識別記号

NMJ  
NMX  
NMT

庁内整理番号

7211-4J  
7211-4J  
7211-4J

⑭公告 平成4年(1992)1月23日

発明の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 ポリエステルの製造法

⑯特 願 昭59-185968

⑰公 開 昭61-64722

⑱出 願 昭59(1984)9月5日

⑲昭61(1986)4月3日

特許法第30条第1項適用 昭和59年3月10日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第49春季年会講演予稿集Ⅱ」に発表

⑳発 明 者 井 上 祥 平 東京都文京区白山3丁目7番1号 東大小石川宿舎  
 ㉑発 明 者 相 田 卓 三 東京都文京区本郷5丁目1番3号 コーポ菊坂403号  
 ㉒発 明 者 佐 貫 幸 一 東京都江東区北砂4丁目22番4号 田沢アパート  
 ㉓出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
 ㉔代 理 人 弁理士 若林 邦彦  
 審 査 官 鐘 尾 み や 子

1

2

## ㉕特許請求の範囲

1 アルミニウムボルフイリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシドとを反応させることを特徴とするポリエステルの製造法。

2 アルミニウムボルフイリン錯体が、テトラフエニルボルフイナートアルミニウムクロライドである特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの製造法。

3 有機第四級塩がエチルトリフエニルホスホニウムブロマイドである特許請求の範囲第1項または第2項記載のポリエステルの製造法。

## 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、分子量分布の狭いポリエステルの製造法に関する。

## (従来技術)

一般にポリエステルは、多塩基酸と多価アルコールの重縮合反応により製造されるが、この反応は逐次反応である為、分子量分布の狭いポリマーを製造することは困難である。

また、ポリエステルは、酸無水物とエポキシドの開環重合により製造することも可能であるが、分子量分布の狭いポリエステルの製造することは同様に、困難である。

本発明者らは、分子量分布の狭いポリエステルの製造することを目的に種々検討を重ねた結果、本発明者らが、エポキシドのホモポリマーの製造触媒として発見した (Die Makromolekulare Chemie., 182(4), 1073-9 (1981) アルミニウムボルフイリン錯体に加えて有機第四級塩を触媒として組み合わせ用いることが、前記目的のために好適であることを見出し、本発明に到達したものである。

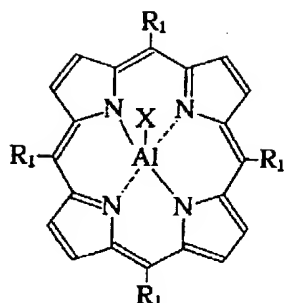
## (発明の目的)

本発明は、分子量分布の狭いポリエステルの製造法を提供することを目的とする。

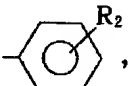
## (発明の構成)

本発明は、アルミニウムボルフイリン錯体及び有機第四級塩を触媒として、酸無水物とエポキシドとを反応させるポリエステルの製造法に関する。

本発明において用いられるアルミニウムボルフイリン錯体は、有機アルミニウム化合物と、ボルフインとを反応させて得られるもので、下記の構造で示される。



ここで、Xはハロゲン、アルキル基またはアル

コキシ基、R<sub>1</sub>は水素または , R<sub>2</sub>は

水素ハロゲン、アルキル基またはアルコキシ基である。

例えば、テトラフェニルポルフィナートアルミニウムクロライド、テトラフェニルポルフィナートアルミニウムメトキシド、テトラフェニルポルフィナートアルミニウムメチルなどがある。

このアルミニウムポルフィリン錯体は、例えば不活性気体の雰囲気中、溶媒の存在下に、ポルフィンに約等モルの有機アルミニウム化合物を加え、室温で反応させることにより得られる公知の化合物である。

アルミニウムポルフィリン錯体の製造には、ポルフィンまたはフェニル基が置換のもしくは、非置換のテトラフェニルポルフィンを用いることができる。

置換基としては、

クロライド、ブロマイドなどのハロゲン、メチル基、エチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基を用いることができる。

ポルフィンまたはフェニル基が置換のもしくは非置換のテトラフェニルポルフィンはそれぞれ例えばベンズアルデヒドとピロールまたは対応する置換基で置換されたベンズアルデヒドとピロールから常法により、製造される。

有機アルミニウム化合物としては、

ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド等のジアルキルアルミニウムハライド、

ジエチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド

などがあげられる。

5 溶媒としては、

ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素などが使用出来る。

10 溶媒の使用量は任意に選択できる。

またアルミニウムポルフィリン錯体と組み合わせて用いる有機第四級塩としては、

エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムヨード等のホスホニウム塩、

15 テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムアセテート等のアンモニウム塩などを用いることが出来る。

20 特にエチルトリフェニルホスホニウムブロマイドを用いることが好ましい。

本発明に用いられる酸無水物としては、

無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、

テトラブロモ無水フタル酸、無水マレイン酸な

25 どがある。

これらは単独であるいは2種以上組み合わせてエポキシドとの共重合に用いることが出来る。

本発明に用いられるエポキシドとしては、

エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-

30 ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン等の末端三員環エポキシ基を有する脂肪族アルキレンオキシド、

シクロヘキセンオキシド、シクロペンテンオキシド等の三員環エポキシ基を有する脂環式アルキ

35 レンオキシド、

スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル等の三員環エポキシ基を有する芳香族アルキレンオキシド

などがある。

40 これらは単独であるいは2種以上組み合わせて、酸無水物との共重合に用いることが出来る。

本発明のポリエステル製造法は、無溶媒もしくは、溶媒の存在下に、酸無水物とエポキシドの混合物にアルミニウムポルフィリン錯体及び有機

第四級塩を加えて行われる。

不活性気体として窒素を用いることが好ましい。

溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどを用いることが出来るが、ハロゲン化炭化水素が好ましい。

反応は室温で十分進行するが加熱することも出来る。

酸無水物とエポキシドの使用割合は、特に制限はないが、酸無水物とエポキシドが等モルであることが好ましい。

アルミニウムボルフィリン錯体と有機第四級塩の使用割合には特に制限はないが、通常アルミニウムボルフィリン錯体 1 モルに対して有機第四級塩は 1/10 倍モルから 10 倍モルの範囲で用いられ、ほぼ等モルであることが好ましい。

またアルミニウムボルフィリン錯体に対するエポキシドの割合には特に制限はないが、アルミニウムボルフィリン錯体 1 モルに対してエポキシドを 10 倍モルから、1000 倍モルの範囲で用いるのが好ましい。

(実施例)

実施例により本発明を説明する。

#### 参考例 1

(アルミニウムポリフィリン錯体の製造)

冷却管を付けた 4 ℓ のフラスコにベンズアルデヒド 80 ml (84.8 g) とピロール 56 ml (53.6 g) をプロピオン酸 3 ℓ に入れ、30 分間還流下に反応させた後、1 昼夜放置した。混合物をろ過した後、メタノール-クロロホルム混合溶媒 (重量で 1 対 1) で再結晶を行い、精製した。このようにして

表

実施例	エポキシド	反応時間 (日)	平均分子量 (Mn)	分子量分布 (Mw/Mn)
1	エチレンオキシド	4	1700	1.16
2	プロピレンオキシド	4	2500	1.09
3	1-ブチレンオキシド	12	2800	1.11
4	cis-2-ブチレンオキシド	16	2400	1.11
5	trans-2-ブチレンオキシド	16	2700	1.09
6	スチレンオキシド	13	2100	1.14

得た、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ -テトラフェニルボルフィンは収率 20% であった。

この  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ -テトラフェニルボルフィン 0.61 g と、ジエチルアルミニウムクロライド 0.12 g を窒素雰囲気中、塩化メチレン溶媒 20 ml の存在下に室温で反応させ、アルミニウムボルフィリン錯体触媒 (I) [ $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ -テトラフェニルボルフィナートアルミニウムクロライド] 0.68 g を含有する触媒溶液 20 ml を得た。

#### 実施例 1~8

酸無水物として無水フタル酸を用い、表 1 に示す、各種エポキシドを酸無水物に対し、等モル混合したのち、参考例 1 で得たアルミニウムボルフィリン錯体触媒 (I) およびエチルトリフェニルホスホニウムブロマイド (II) の塩化メチレン溶液 ((I) と (II) の混合比は等モル、また錯体触媒 (I) 量は、酸無水物に対し、4 モル% となるようにした) を加え、窒素雰囲気下、攪拌して室温で反応を行った。

重合終了後、重合生成物をクロロホルムに溶解し、さらに、多量のメタノール中へ滴下し、ポリエステルを得た。得られたポリエステルの平均分子量、分子量分布を表 1 に示した。

分子量分布は 1.08~1.17 と 1 に近く、分子量の揃ったポリエステルが得られていることが示される。

分子量の測定は、ポリスチレンゲルを充填した 4 本のカラム (東洋曹達製カラム mix-mix-3000-2000) に、テトラヒドロフラン溶媒を用いて、カラム温度 38°C で行った。分子量の算出は、得られた GPC スペクトルを、標準ポリスチレンの GPC スペクトルで検量し、行った。

1

7

8

実施例	エポキシド	反応時間 (日)	平均分子量 (Mn)	分子量分布 (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
7	フェニルグリシジルエーテル	6	3000	1.08
8	シクロヘキセンオキシド	13	3400	1.17

(発明の効果)

本発明の製造法により、分子量分布の狭いポリ

エステルを、室温下の温和な条件の下で得ることが出来る。